

SÉRIE A, N° 387

N° D'ORDRE :

411

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Guy FRANÇAIS

1^{re} THÈSE. — DÉRIVÉS DE L'ACIDE DIMÉTHYL 2-4 PHÉNYL ACÉ-
TIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 DÉC. 1938 devant la Commission d'examen.

M^{me} RAMART-LUCAS..... *Président.*

MM. GAULT..... } *Examineurs.*
DARMOIS..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1938



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 387

N° D'ORDRE :

411

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Guy FRANÇAIS

1^{re} THÈSE. — DÉRIVÉS DE L'ACIDE DIMÉTHYL 2-4 PHÉNYL ACÉ-
TIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **1938** devant la Commission d'examen.

M^{me} RAMART-LUCAS..... *Président.*

MM. GAULT..... } *Examineurs.*
DARMOIS..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

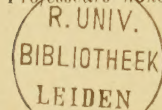
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1938

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur, Physique du Globe.*

Professeurs honoraires.



H. LEBESGUE.	BLAISE.	G. BERTRAND.
A. FERNBACH.	DANGEARD.	ABRAHAM.
Émile PICARD.	LESPIEAU.	Ch. FABRY.
Léon BRILLOUIN.	MARCHIS.	Léon BERTRAND.
GUILLET.	VESSIOT.	WINTREBERT.
PÉCHARD.	PORTIER.	DUBOSQ.
FREUNDLER.	MOLLIARD.	BOHN.
AUGER.	LAPICQUE.	RABAUD.

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	H. BEGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	P. JOB.....	Chimie générale.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
M. GUICHARD.....	T Analyse et mesures chimiques.	PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	COMBES.....	T Physiologie végétale.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	PÉRES.....	Mécan. théor. des fluides.
A. MICHEL-LÉVY..	T Pétrographie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	T Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
G. BRUHAT.....	T Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	T Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	T Optique appliquée.	LANQUINE.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY....	T Physiologie comparée.	MILLOT.....	Biologie animale (P. C. B.).
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	Chimie organique.
Ch. JACOB.....	T Géologie.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
P. PASCAL.....	T Chimie minérale.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. ESCLANGON....	T Astronomie.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
		M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
		PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P. C. B.).
		CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND.....	Mathématiques.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR M. DELÉPINE

Membre de l'Institut

Hommage de ma profonde gratitude.

A MES PARENTS

DÉRIVÉS DE L'ACIDE DIMÉTHYL 2-4 PHÉNYL ACÉTIQUE

Par GUY FRANÇAIS

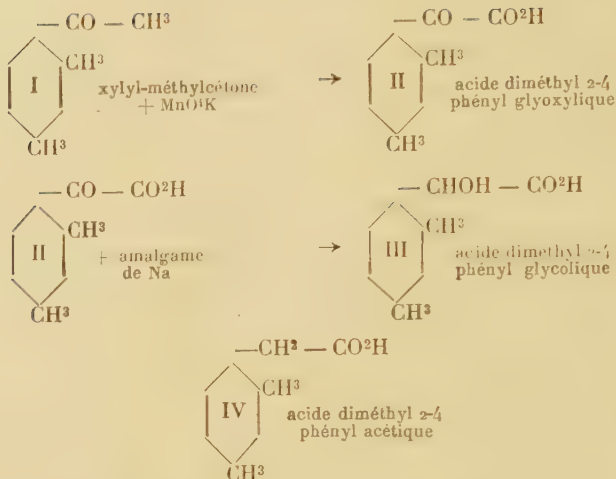
Ingénieur chimiste I. C. P. Licencié ès Sciences

INTRODUCTION

Le présent travail a eu notamment pour but d'étudier une série de cétones et les alcools secondaires correspondants, préparés à partir de l'acide diméthyl 2-4 phényl acétique.

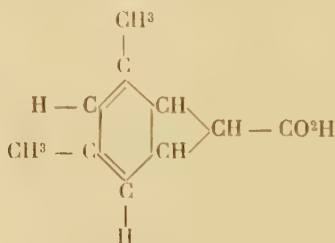
Cet acide possède 5 isomères dont 3, les diméthyl 2-3, 2-6, et 3-4, sont encore inconnus. Il a été lui-même peu étudié jusqu'à ces derniers temps.

Sa découverte date de 1883. Claus et Klocke (1) l'obtinrent par oxydation manganique de la xylyl-méthyl cétone. Ce composé fut préparé par la méthode de Friedel et Crafts : condensation du métaxylène avec le chlorure d'acétyle en présence de chlorure d'aluminium. Sa structure fut déterminée par oxydation au moyen de l'acide nitrique. On obtient ainsi l'acide diméthyl 2-4 benzoïque déjà décrit et fondant à 126°. De la cétone on passe à l'acide diméthyl 2-4 phénylacétique par les transformations suivantes :



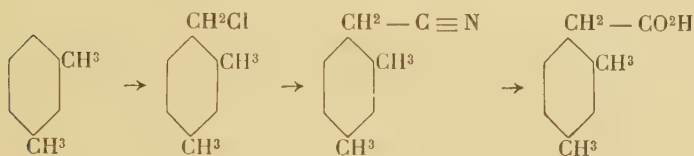
L'acide alcool (III) est, comme l'acide cétonique (II), réductible par l'acide iodhydrique en acide diméthyl 2-4 phényl acétique (IV).

Vers la même époque, Willgerodt (2) indiqua un autre procédé permettant de passer de la xylyl-méthyl cétone à l'acide qui nous occupe : en chauffant la cétone avec un excès d'une solution de sulfure d'ammonium polysulfuré, en tube scellé vers 200°, il obtint, après plusieurs heures, l'acide diméthyl 2-4 phényl acétique, avec son amide. Il va sans dire que le procédé est peu applicable en grand. En 1907 Büchner et Delbruck (3) l'obtinrent par l'intermédiaire du produit de condensation du *m*-xylène avec le diazoacétate de méthyle. Ce produit, dont la formule serait :



donne une amide qui, sous l'action de l'acide sulfurique, se change en son isomère, la xylilacétamide.

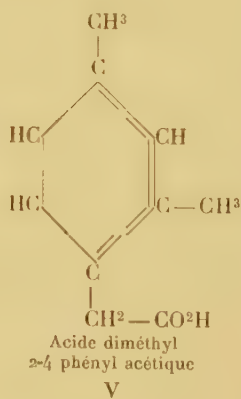
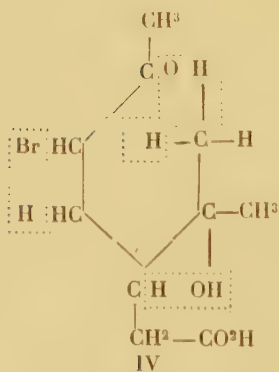
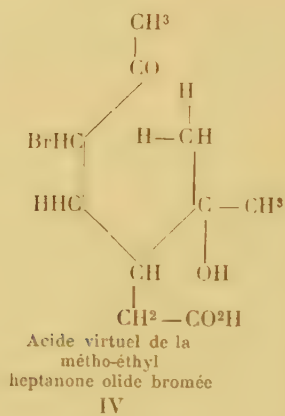
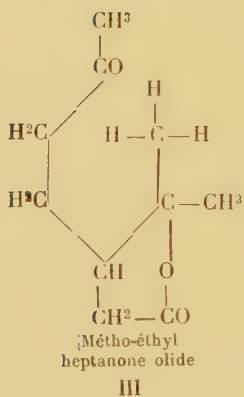
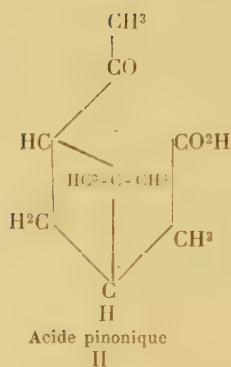
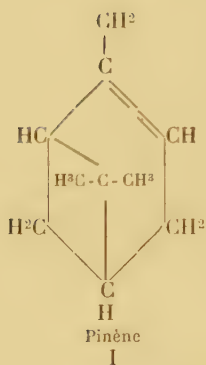
Plus récemment, en 1933, Boggert et Stamatoff (4) en condensant le métaxylène avec le formaldéhyde dans un courant de gaz chlorhydrique sec et en présence de chlorure de zinc, obtinrent le chlorure de diméthyl 2-4 benzyle $(\text{CH}^3)^2$ (2-4) $\text{C}^6\text{H}^3 - \text{CH}_2\text{Cl}$. De ce dérivé halogéné, on passa au nitrile correspondant puis à l'acide xylilacétique.



Les quatre procédés que nous venons d'indiquer partent du métaxylène. Il nous semble que celui de Boggert et Stamatoff est le plus intéressant, car il ne met en jeu que des réactions classiques et des substances banales. Toutefois l'acide xylilacétique ne s'obtient ainsi qu'avec un rendement final de 16,7 o/o.

Aussi nous a-t-il paru plus pratique d'employer une autre préparation dont voici l'essentiel :

On part du pinène (I) que l'on transforme aisément en acide pinonique (II) d'après les indications de Delépine (5). Cet acide est ensuite transformé en acide xylilacétique par oxydation indirecte au moyen du brome, d'après une réaction signalée par Barbier et Grignard (6) et mise au point par Harispe (7). Harispe a aussi indiqué que la métho-éthyl heptanone olide (III) sous l'action du brome et de l'acide chlorhydrique concentré (on peut aussi opérer en solution dans le benzène) donne le même acide xylilacétique. Ce qui permet d'écrire les transformations suivantes :



[L'acide (IV) perd BrH , H^2O , et subit une condensation du groupe méthyle avec la fonction cétone].

Le rendement dans la préparation de l'acide pinonique est de 65 o/o. Celui de sa transformation en acide xylylacétique atteint 70 o/o. On a donc un moyen convenable d'atteindre ce dernier acide. Nous rappellerons le mode opératoire de la dernière transformation.

Dans un ballon contenant 184 g. (1 mol.) d'acide pinonique (actif ou racémique) on verse 344 g. d'acide chlorhydrique concentré et l'on ajoute 160 g. (1 mol.) de brome. On agite à la main. Après quelques minutes la réaction s'amorce avec vivacité : il faut refroidir. Quand le dégagement gazeux commence à se calmer, on chauffe au bain-marie. La teinte du liquide fonce progressivement. Au bout de 3 heures on arrête le chauffage et on verse dans un grand mortier. Une croûte solide se sépare, formée d'acide xylylacétique mélangé à des résines foncées. On la broie grossièrement, après avoir séparé les eaux-mères acides. On éthérifie ensuite par l'alcool méthylique dans un courant de gaz chlorhydrique sec. La masse se liquéfie. On chauffe au bain-marie pour éliminer l'excès d'alcool. Puis on verse dans l'eau (300 cm^3) et extrait à l'éther (5 $\times$ 100 cm^3).

La solution éthérée est lavée avec du carbonate de sodium dilué puis à l'eau, et séchée. Le solvant est éliminé. L'ester méthylique est rectifié sous pression réduite. Il passe à 126°-127° sous 14 mm. Les résines sont indistillables.

Le xylylacétate de méthyle est un liquide doué, quand il est bien pur, d'une odeur de framboise. Sa saponification par la soude en présence d'alcool dilué donne un rendement à peu près théorique.

Propriétés de l'acide et de ses principaux dérivés. — L'acide diméthyl 2-4 phényl acétique brut ainsi obtenu est une poudre cristalline blanche, légère, onctueuse au toucher. Son odeur est faible et bien moins désagréable que celle de l'acide phénylacétique. Il est très soluble dans la plupart des

solvants organiques, sauf l'éther de pétrole, peu soluble dans l'eau chaude, presque insoluble à froid. En le faisant cristalliser dans l'alcool dilué (15 parties d'un mélange de 3 volumes d'eau + 1 volume d'alcool) on l'obtient en longues aiguilles soyeuses ayant tendance à s'enchevêtrer.

Son point de fusion varie, suivant les auteurs, de 102° à 106°.

Nous avons trouvé : 106°-106°5 (bloc).

Nous décrirons plus loin la préparation du chloruré. Celui-ci traité par l'ammoniaque donne l'amide qui recristallise dans l'eau ou dans l'alcool en petites aiguilles fusibles à 183°. L'aldéhyde correspondante a été décrite par Späth (8).

Harispe a étudié un certain nombre de dérivés de cet acide, savoir :

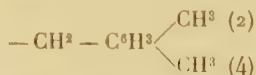
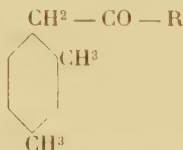
1° les dérivés de la fonction acide : sels, chlorure, amides, esters, dont la plupart n'avaient pas été décrits.

2° les alcools tertiaires provenant du traitement des esters par les organo-magnésiens, et les carbures éthyléniques qui en résultent par déshydratation.

3° l'alcool diméthyl 2-4 phényl éthylique et les composés qui s'y rattachent.

Nous avons voulu prolonger cette étude des dérivés diméthyl 2-4 phénylacétiques en préparant :

1° Les cétones du type :



2° Quelques alcools secondaires dérivés de ces cétones. Chemin faisant, nous avons essayé sur un des alcools phé-

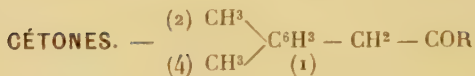
nylés la préparation du styrolène correspondant, sur une des cétones celle du carbure saturé en chaîne latérale, enfin sur une des cétoximes la préparation d'une amine.

Accessoirement nous avons effectué quelques réactions, notamment de sulfonation, sur le noyau méta xylénique.

Les recherches qui font l'objet de cette thèse ont été faites au Laboratoire de Chimie organique du Collège de France, sous la direction de M. le professeur Delépine. Avant d'exposer les résultats, ce nous est un devoir et nous le remplissons avec joie, de lui adresser l'hommage de notre profonde gratitude pour les conseils si éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer et pour la bienveillance qu'il nous a constamment témoignée, durant notre séjour à son laboratoire.

1. CLAUS et KLOCKE. — *Ber.*, **19** (1880), 230.
 2. WILLGERODT. — *Ber.*, **21** (1888), 534.
 3. BÜCHNER et DELBRUCK. — *Ann. Chem.*, 358 (1908), 1.
 4. BOGGERT et STAMATOFF. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, **52** (1933), 584.
 5. DELÉPINE — 60^e *Congrès des Sociétés savantes*, Paris, (1927.)
 6. BARBIER et GRIGNARD. — *C. R.*, **148** (1909), 646.
 7. HARISPE. — *Thèse Paris*, (1936).
 8. SPÄTH. — *Mon. für Chemie*, **36**, 11.
-

CHAPITRE PREMIER

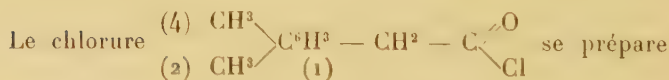


Parmi les procédés permettant de passer des acides $\text{R}'\text{CO}^2\text{H}$ aux cétones $\text{R}' - \text{CO} - \text{R}$ nous avons choisi la méthode de Blaise (1) qui utilise les organo-zinciques mixtes et la méthode catalytique telle que Senderens (2) l'a exposée dans son grand mémoire de 1913.

Dans le premier cas, on fait réagir le chlorure de l'acide xylylacétique sur l'organo-zincique préparé lui-même par double échange entre le chlorure de zinc et un organo-magnésien.

Dans le second, on fait passer sur la zircone à chaud des vapeurs d'un mélange d'acide xylylacétique et d'un acide gras.

I. — ACTION DES ORGANO-ZINCIQUES MIXTES SUR LE CHLORURE DE XYLYLACÉTYLE



comme l'a indiqué Harispe (3) avec un rendement de 85 à 90 o/o par l'action du chlorure de thionyle sur l'acide. Il n'y a qu'à suivre ses données. Nous avons ainsi obtenu le chlorure qui bout de 132° à 134° sous 25 mm. et se conserve fort bien en tubes scellés. Voici le mode opératoire généralement

suivi pour la préparation de nos cétones. Il varie peu avec la nature du radical R.

1° Dans un ballon à trois tubulures dont l'une porte une ampoule à brome, l'autre un réfrigérant et la tubulure centrale un agitateur mécanique, avec joint de mercure, on introduit 6 g. de magnésium en tournure (0,25 atome) qu'on recouvre d'éther absolu, puis peu à peu 0,25 mol. d'halogénure d'alcoyle dissous dans l'éther. On prépare le dérivé organo-magnésien mixte suivant la technique bien connue.

2° D'autre part, du chlorure de zinc, récemment fondu et pulvérisé, est introduit dans un flacon avec de l'éther anhydre. On prend 0,25 mol. Cl_2Zn (34 g.) et 0,50 mol. d'oxyde d'éthyle (37 g.). Le flacon bien bouché est agité jusqu'à dissolution du chlorure. La substance ainsi préparée peut se conserver quelques jours à l'abri de l'air.

Cet éthéro-chlorure de zinc est versé goutte à goutte sur le dérivé organo-magnésien refroidi dans la glace, à raison d'une molécule de chlorure de zinc pour un atome de magnésium. Comme la réaction de Grignard ne donne pas un rendement théorique il y a toujours un léger excès de chlorure de zinc qui n'est pas nuisible. La réaction est très vive au début, plus douce vers la fin. Il se dégage des fumées blanches, d'odeur caractéristique. Elles proviennent de l'oxydation du dérivé zincique. Le milieu devient plus compact et tend à se prendre en masse par suite de la formation d'un abondant précipité cristallin.

3° On verse alors 100 g. de toluène sec (soit 1,1 mol. environ). L'éther est vaporisé par distillation dans le vide; quand le toluène commence à distiller, on s'arrête. Si la température n'a pas dépassé 30° on dispose d'une bouillie cristalline, plus ou moins épaisse; dans le cas contraire, la masse est gommeuse mais peut encore réagir.

L'excès de dérivé organo-zincique doit être de 25 o/o par rapport au chlorure d'acide (soit pour 0,25 mol. de carbure halogéné, 0 mol. 20 ou 37 g. de chlorure).

Le ballon étant refroidi dans la glace on agite énergiquement et l'on verse goutte à goutte le chlorure de xylylacétyle dissous dans son volume de toluène. La réaction donne lieu à un important dégagement de chaleur. Quand tout le liquide était introduit, nous sortions le ballon de la glace et s'il ne s'échauffait plus, une fois sorti, nous considérions la réaction comme terminée. S'il y avait réchauffement net, on le réimmergeait dans la glace. Dans quelques essais, toutefois, sentant encore l'odeur du chlorure d'acide, nous avons préféré chauffer légèrement pour finir.

4° On refroidit de nouveau et, continuant à agiter, on verse avec précaution de l'eau glacée qui détruit le complexe, puis un peu d'eau acidulée pour dissoudre l'hydroxyde de zinc provenant de l'excès du dérivé organo-zincique.

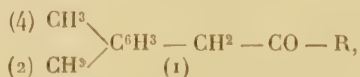
Le liquide se sépare en deux couches. La couche supérieure toluénique contient naturellement la substance désirée. Après décantation, on procède aux lavages suivants :

1° avec une solution saturée de sulfate d'ammonium qui élimine, éventuellement, les traces de zinc retenues par le toluène ;

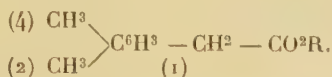
2° avec une solution de 20 0 0 de carbonate de sodium qui entraîne l'acide xylylacétique provenant de l'hydrolyse du chlorure (si la réaction n'a pas été complète) ;

3° avec une solution sulfurique faible puis avec de l'eau jusqu'à neutralité.

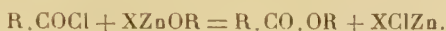
On sèche sur du sulfate de sodium et le toluène est chassé sous pression réduite. Le liquide résiduel n'est pas la cétone pure. Il contient en général 30 à 40 0 0 d'éther-sel, comme on le voit en mesurant son indice de saponification ou, mieux encore, en le distillant et en dosant le carbone et l'hydrogène. On trouve un excès d'oxygène, la composition étant intermédiaire entre celle de la cétone :



et celle de l'ester :



La formation de ce dernier composé provient peut-être de l'oxydation du dérivé organo-zincique que nous n'avons jamais pu éviter complètement, même en effectuant les réactions qui précèdent dans un courant d'hydrogène. On conçoit que l'organozincique se change en XZnOR , qui réagit sur le chlorure d'acide :



La séparation de la cétone et de l'ester par distillation fractionnée eût sans doute été difficile en raison de la faible différence de leurs points d'ébullition. Aussi nous avons préféré détruire l'ester en traitant le mélange par la potasse alcoolique à l'ébullition, ce qui n'abîme pas notablement la cétone. Puis l'alcool étant éliminé, on reprend par l'eau, et extrait à l'éther. Ce solvant est chassé à son tour et la cétone cherchée est rectifiée dans le vide.

Le rendement final à partir du chlorure d'acide varie de 30 à 60 o/o. L'acide qui n'a pas été transformé en cétone est retrouvé presque intégralement. Les eaux-mères de l'extraction à l'éther le contiennent à l'état de sel alcalin. Il suffit d'aciduler pour le mettre en liberté.

Semi-carbazones. — Nous avons préparé ces dérivés caractéristiques en abandonnant à la température ordinaire un mélange hydroalcoolique contenant :

1 mol. cétone,

1,25 mol. de chlorhydrate de semi-carbazide.

Un poids d'acétate de sodium égal à celui du chlorhydrate. Après un temps plus ou moins long la solution se prend en masse. Le produit est essoré, séché et purifié par cristallisation dans l'alcool à 96°.

Nous opérons généralement sur 1 g. de cétone.

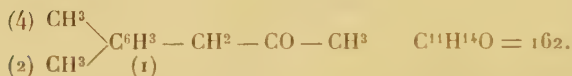
Oximes. — Le mode opératoire employé était le suivant :
Une solution hydroalcoolique limpide de :

1 mol. de cétone,

1 mol. 2 de chlorhydrate d'hydroxylamine

était additionnée de soude 2N jusqu'à virage persistant au bleu de bromophénol. Dans la plupart des essais la quantité de soude employée était conforme à la théorie, soit une molécule. Puis l'alcool étant chassé on extrayait à l'éther. Par concentration à la température ordinaire, il se dépose des cristaux généralement bien formés qu'on purifie en les redissolvant dans l'alcool.

(*Diméthyl 2-4 phényl*) 1' *propanone* 2'.



Pour cette cétone on est parti de l'iodure de méthyle (35 g. 5). La réaction du dérivé organo-magnésien mixte sur l'éthéro-chlorure de zinc est ici particulièrement violente. Le rendement assez faible, ne dépasse pas 30 o/o.

C'est une huile légèrement colorée en jaune, malgré deux rectifications soignées, d'odeur imperceptible.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 81,23 ; H, 8,91. Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{14}\text{O}$: C, 81,5 ; H, 8,6.

$\text{Eb}_{14} = 121^{\circ}\text{--}123^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,972$; $n_D^{20} = 1,5162$. R. M. : observée : 50,2. Calculée : 49,7.

Pour les réfractions atomiques, nous avons pris les chiffres d'Eisenlohr.

Nous avons pu au prix d'une longue agitation de ce liquide avec une solution saturée de bisulfite de sodium, suivie d'un repos de 24 heures, obtenir un dérivé cristallisé.

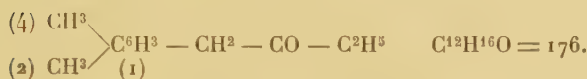
Semi-carbazone $\text{C}^{12}\text{H}^{17}\text{N}^3\text{O}$. — Elle se forme avec une grande facilité et se présente en belles aiguilles fondant à 164° (bain d'acide).

Analyse. — Nous avons analysé ce dérivé par la méthode de Veibel (4) qui permet de doser 1 atome d'azote sur 3 à l'état d'ammoniaque.

Trouvé o/o : N, 6,49. Calculé pour 1N de $C^{12}H^{17}N^3O$: 6,39.

Oxime $C^{11}H^{15}O = 177$. — Petits cristaux prismatiques. F. : 79° (bloc).

(Diméthyl 2-4 phényl) 1' butanone 2'.



On emploie ici 27 g. 5 de bromure d'éthyle. Le rendement est de 40 à 50 o/o. Cette cétone a le même aspect que la précédente.

Analyse (semi-micro). — Trouvé o/o : C, 81,71 ; H, 9,47. Calculé pour $C^{12}H^{16}O$: C, 81,8 ; H, 9,1.

$Eb_{15} = 132.05-134.0$; $d_0^{16,5} = 0,973$; $n_D^{16,5} = 1,5138$. R. M. : observée : 54,36. Calculée : 54,28.

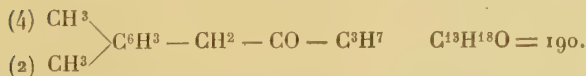
Ce composé ne réagit nullement avec le bisulfite de sodium.

Semi-carbazone $C^{13}H^{19}N^3O$. — Se fait presque aussi facilement que dans le cas précédent. Poudre. F. : 134°-135° (bloc).

Analyse (Dumas). — Trouvé o/o : N, 18,34. Calculé pour $C^{13}H^{19}N^3O$: 18,03.

Oxime $C^{12}H^{17}NO = 191$. — Cristaux prismatiques. F. : 99°-100° (bloc).

(Diméthyl 2-4 phényl) 1' pentanone 2'.



On part de 31 g. de bromure de *n*.propyle. Le rendement est du même ordre de grandeur. Les propriétés physiques sont sensiblement les mêmes, la viscosité paraissant toutefois quelque peu accrue.

Analyse (semi-micro). — Trouvé o/o : C, 81,42 ; H, 9,71. Calculé pour $C^{13}H^{18}O$: C, 82,1 ; H, 9,5.

$Eb_{14} = 143^{\circ}9-145^{\circ}4$; $d_0^{21,5} = 0,966$; $n_D^{20} = 1,5095$. R. M. : observée : 58,72. Calculée : 58,88.

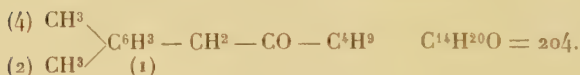
Semi-carbazone $C^{14}H^{21}N^3O$. — Réaction un peu moins rapide. Poudre cristalline. F. : 174°.

Analyse (Dumas). — Trouvé o/o : N, 16,76. Calculé pour $C^{14}H^{21}N^3O$: N, 17,0.

Oxime $C^{13}H^{19}NO = 205$. — Jolis cristaux prismatiques. F. : 90-91°.

Analyse (micro-Dumas). — Trouvé o/o : N, 7,0. Calculé pour $C^{13}H^{12}NO$: N, 6,8.

(Diméthyl 2-4 phényl) 1' hexanone 2'.



Nous sommes parti, pour cette cétone, du bromure de *n*.butyle que nous avons préparé à partir de l'alcool butylique suivant les indications de Kamm (5). Cette cétone ressemble en tous points à la précédente. Le rendement est de 50 à 60 o/o.

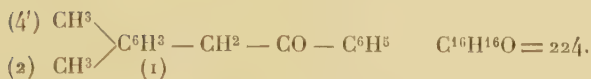
Analyse (semi-micro). — Trouvé o/o : C, 82,30 ; H, 10,8. Calculé pour $C^{14}H^{22}O$: C, 82,4 ; H, 9,8.

$Eb_{13} = 152^{\circ}0-153^{\circ}5$; $d_0^{22} = 0,950$; $n_D^{22} = 1,5066$. R. M. : observée : 63,9. Calculée : 63,5.

Semi-carbazone $C^{15}H^{23}N^3O$. — Ce dérivé, vu sous le microscope, se présente en petits prismes. F. : 160°.

Analyse (Dumas). — Trouvé o/o : N, 15,84. Calculé pour $C^{15}H^{23}N^3O$: N, 16,09.

Oxime $C^{14}H^{21}NO$. — Cette oxime a cristallisé plus difficilement que les autres. Le produit huileux provenant de la concentration de l'éther, abandonné durant des semaines à la température ordinaire a cependant fini par déposer des cristaux formés d'aiguilles qui, après purification, fondaient à 60°-61°.

Diméthyl 2'4' désoxy-benzoïne.

Harispe (3) a préparé ce composé en condensant le chlorure de l'acide xylylacétique avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium. Nous l'avons obtenu en employant la méthode précédemment décrite, qui toutefois comporte ici certaines variantes :

1° L'excès du dérivé organo-zincique condensé avec le chlorure d'acide a été porté à 50 o/o. On emploie donc 30 g. (0,16 mol.) de chlorure si l'on est parti de 39 g. (0,25 mol.) de bromo-benzène.

2° D'autre part, la condensation étant terminée, et la solution toluénique étant décantée et au besoin filtrée, il suffit d'attendre quelques heures pour voir apparaître des cristaux. On les recueille et l'on concentre les eaux-mères, ce qui donne une deuxième portion. Le rendement atteint 54 o/o (20 g.).

Après une cristallisation dans 100 cm³ d'alcool, suivie d'une autre dans 120 cm³ du même solvant, le point de fusion, qui était primitivement de 106°, a atteint 109° (Harispe : 108°5). Ces deux cristallisations ont fourni 17 g. d'un produit peu soluble à froid dans l'alcool, l'éther de pétrole et les carbures aromatiques, très solubles dans l'éther. Aiguilles en forme de parallépipèdes rectangles.

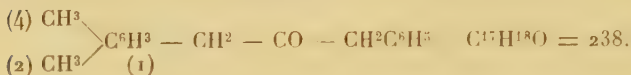
Semi-carbazone C¹⁷H¹⁹N³O. — Il a fallu modifier un peu le mode opératoire. On dissout dans l'eau 1,2 mol. de chlorhydrate de semi-carbazone additionnée de son poids d'acétate alcalin. On ajoute la cétone (1 mol.) dissoute dans un mélange de deux volumes d'alcool et d'un volume d'éther. On rajoute au besoin de l'alcool-éther jusqu'à limpidité. Après quelque temps des cristaux se déposent qui recueillis et purifiés fondent à 126°-127°.

Analyse (Veibel). — Trouvé o/o : N, 4,79 Calculé pour 1N de $C^{17}H^{12}N^3O$: N, 4,98.

Oxime. — Petits prismes fondant à 113°.

Harispe a trouvé : 114°5.

(Diméthyl 2-4 phényl) 1' (phényl) 3' propanone 2'.



Nous avons préparé de petites quantités de ce composé ; mais le rendement a été fort mauvais en raison de la formation prépondérante de dibenzyle (réaction de Wurtz) dans l'action du magnésium sur le bromure de benzyle. Le produit préalablement saponifié comme nous l'avons exposé plus haut est distillé sous 15 mm. Le dibenzyle passe au-dessous de 175°. Le reste du produit passe de 190° à 200°. Cette dernière portion recristallisée dans l'alcool a fourni des cristaux fondant à 85°-86° (dibenzyle : 51°) et dont le point de fusion ne changeait pas à la suite d'une nouvelle cristallisation.

Le rendement final varie de 5 à 10 o/o par rapport au chlorure d'acide, et, malgré plusieurs tentatives, nous n'avons pu l'améliorer sensiblement.

Ce composé est assez soluble dans l'alcool, le benzène et l'éther, fort peu dans la ligroïne. Vu au microscope il se présente en paillettes rectangulaires.

Analyse (semi-micro). — Trouvé o/o : C, 85,38 ; H, 8,02. Calculé pour $C^{17}H^{18}O$: C, 85,75 ; H, 7,56.

Oxime. — Poudre cristalline fondant à 122°-123°.

II. — MÉTHODE CATALYTIQUE

Comme l'oxydation de l'acide pinonique nous conduisait à l'acide xylilacétique, il était indiqué de chercher à préparer

et, en revanche, moins de cétone mixte. Mais le mélange est alors difficile à maintenir en fusion et le tube capillaire risque de s'obstruer.

Voici les détails d'une expérience :

Acide xylylacétique : 16 g. 4. *Acide acétique* 18 g. —

Durée du passage : 2 h. 30 environ.

Température : 460°-480°.

Liquide condensé : 32 g.

Ce liquide, fortement acide, est lavé avec de la soude 2N en présence d'éther. On retrouve dans les eaux de lavages 8 g. d'acide xylylacétique.

La solution étherée est ensuite lavée avec de l'eau pure jusqu'à neutralité et séchée sur du sulfate de sodium. L'éther est chassé.

Une rectification sous 16 mm. donne alors les résultats suivants :

de 70° à 80° : 0 g. 5 d'un liquide assez mobile d'odeur aromatique.

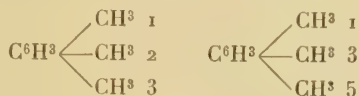
de 115° à 126° : 5 g. 5 (cétone cherchée 121°-123°) soit un rendement de 31 o/o.

de 190° à 220° : 1 g. d'un liquide très visqueux, jaune qui cristallise. C'est la cétone symétrique sur laquelle nous reviendrons.

La portion moyenne est redistillée de 121° à 124° sous 14 mm. Elle réagit sur le chlorhydrate de semi-carbazide. Le dérivé formé fond à 164° comme celui que nous avons précédemment obtenu. Il résiste à l'épreuve du mélange.

La portion de tête a été identifiée avec le triméthylbenzène 1-2-4, comme le prouvent les chiffres suivants :

	Trouvé	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \text{ 1} \\ \diagup \\ \text{C}^6\text{H}^3 \\ \diagdown \\ \text{CH}^3 \text{ 2} \\ \text{CH}^3 \text{ 4} \end{array}$
Ebullition sous la pression normale . . .	167°-168°	168°1
Indice	$n_D^{21} = 1,5045$	$n_D^{21} = 1,5044$

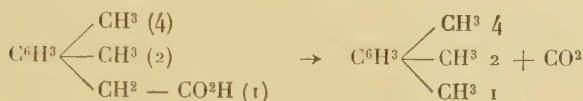


Ebullition sous la pres-

sion normale . . . 175°-175°5 164°

Indice $n_D^{19,5} = 1,513$ $n_D^{20} = 1,491$

Le catalyseur employé est donc susceptible de provoquer la décarboxylation de l'acide :



Incidemment, cette formation de pseudocumène confirmerait, s'il en était besoin, la structure de l'acide dont nous occupons et, partant, celle des composés qui s'y rattachent.

(Diméthyl 2-4 phényl) 1' butanone 2'.

Pour cet acide on est parti de l'acide propionique (Eb = 138°-142°).

Voici le détail de l'expérience :

15 g. xylol d'acide acétique + 20 g. acide propionique.

— La température et la durée du passage sont à peu près les mêmes que précédemment.

Liquide condensé 32 g.

Le liquide a été traité à la soude 2N ($3 \times 50 \text{ cm}^3$) comme nous l'avons exposé plus haut, ce qui a permis de retrouver 8 g. 5 d'acide xylolacétique. L'éther étant éliminé nous avons continué le chauffage sous la pression normale et obtenu entre 90° et 105° 7 g. d'un liquide (diéthylcétone : 102°). Nous avons ensuite rectifié sous 20 mm. et recueilli :

1° Vers 80° quelques gouttes de pseudocumène ;

2° de 132° à 137° 5 g. de liquide.

(Cétone cherchée : 132°5-134°).

3° De 190° à 220°, 1 g. d'un produit très visqueux.

La portion moyenne combinée au chlorhydrate de semicarbazide a fourni un corps fondant à 133°. L'épreuve du mélange a confirmé l'identité de ce produit et de celui qui avait été préparé par la méthode de Blaise. Le rendement en cétone mixte est de 31 o/o, comme dans le cas de l'homologue inférieur. Le rendement en cétone symétrique atteint 8 o/o.

Il va sans dire que l'acide récupéré peut servir dans une nouvelle expérience. Mais nous nous sommes gardé de faire repasser sur le catalyseur le liquide brut condensé, sachant bien pourtant que la réaction n'avait pas été complète.

Comparaison des procédés Blaise et Senderens. — Les rendements en cétone mixte sont, dans ce dernier procédé, comparables à ceux que fournit la réaction aux organo-zinciques. La méthode catalytique présente en outre les avantages suivants :

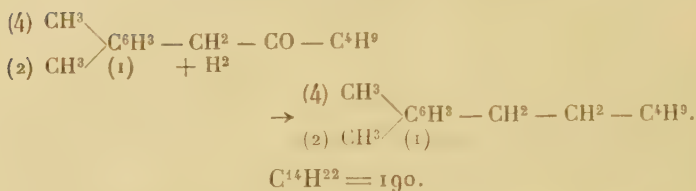
1° Elle dispense de préparer le chlorure d'acide.

2° La manipulation est plus simple et plus rapide. L'appareil une fois au point, le passage peut être poursuivi toute une journée sans que le contrôle de l'opération soit difficile ni astreignant. Cette méthode nous a permis en outre d'obtenir la cétone symétrique. Si nous avions voulu l'obtenir par la réaction de Blaise, il eût fallu d'abord préparer le chlorure ou le bromure de diméthyl 2-4 benzyle pour en faire le dérivé organo-magnésien. Etant donné le faible rendement que nous avons eu dans l'action du magnésium sur le bromure de benzyle nous n'osons affirmer qu'un tel procédé eût été pratique.

pondants par réduction du groupement carboxyle au moyen du zinc amalgamé et de l'acide chlorhydrique.

Nous avons voulu appliquer cette réaction à l'une de nos cétones dans le but de montrer qu'on pourrait en faire probablement autant sur les autres.

Hexyl 1. diméthyl 2-4 benzène
(Diméthyl 2-4 phényl) 1' hexane



Nous avons employé successivement deux modes opératoires, le dernier seul nous ayant donné des résultats satisfaisants.

1° Le zinc en grenailles est mis au contact avec deux fois son poids d'une solution à 50 o/o de chlorure mercurique. Au bout d'une heure on décante. L'alliage ainsi préparé est placé dans un ballon muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant à reflux. La cétone (environ 1 g. pour 4 g. de zinc) est alors introduite et l'on ajoute aussitôt de l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau jusqu'à ce que tout le métal soit recouvert. Quand la réaction qui est très vive s'est calmée on chauffe encore durant quelques heures, en rajoutant de temps en temps un peu d'acide. Le carbure saturé qui s'est formé doit surnager. Il suffisait alors de le décanter et de le purifier. Malheureusement nous n'avons jamais obtenu ainsi les bons rendements annoncés par Clemmensen (70 à 90 o/o). Nous n'avons guère amélioré le rendement en employant un acide plus concentré. Aussi avons-nous préféré un autre mode opératoire que nous avons emprunté à Muller et Saville (8).

b) La cétone pure (5 g.) est chauffée avec 50 g. de zinc amalgamé préparé comme nous venons de l'indiquer. On ajoute successivement cinq portions d'un mélange à volumes égaux d'acide chlorhydrique à 22° B^e et d'alcool saturé à la température ordinaire par du gaz chlorhydrique; la brutalité de la réaction est une condition essentielle du succès. Après 3 heures on peut la considérer comme terminée; le zinc est alors à peu près disparu.

En arrêtant l'agitation on voit une couche huileuse qui surnage. On la décante, on la lave à l'acide sulfurique concentré puis à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche et rectifie. Le rendement est à peu près théorique comme l'annoncent Muller et Saville. L'hexyl 1. diméthyl 2-4 benzène est un liquide, assez mobile, incolore, à peu près inodore.

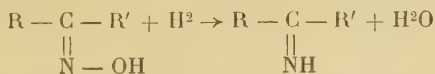
Analyse (micro-dosage). — Trouvé o/o : C, 88,34; H, 11,82. Calculé pour C¹⁴H²² : 88,42; H, 11,58.

Eb₁₃ = 131^o-133^o; d₀²⁰ = 0,886; n_D²⁰ = 1,4972. R. M. : observée : 62,7. Calculée : 63,2.

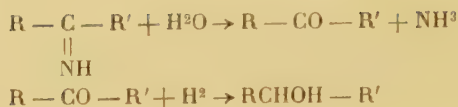
IV. — PRÉPARATION D'UNE AMINE PRIMAIRE PAR RÉDUCTION D'UNE OXIME.

DIMÉTHYL 2-4 PHÉNYL 1' AMINO 2' BUTANE

Par réduction catalytique en présence du nickel Raney de l'oxime d'une des cétones, la (diméthyl 2-4 phényl) 1' butanone 2' nous avons obtenu l'amine correspondante ou (diméthyl 2-4 phényl) 1' amino 2' butane. Il est probable qu'il y a dans cette réaction formation intermédiaire de cétimine :



Mais l'eau formée peut réagir sur la molécule de cétimine pour donner la cétone qui se réduit ensuite :

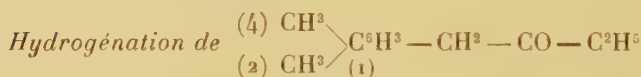


A la suite d'expériences préliminaires effectuées sur l'oxime de l'acétophénone et sur celle de la méthyl benzyl cétone nous avons choisi le mode opératoire suivant :

1° Nous avons pris 9 g. 8 de nickel non platiné pour 8 g. 8 (0,05 mol) de notre oxime et n'avons pas ajouté de soude.

2° Pour réduire les chances d'hydrolyse de la cétimine l'oxime a été dissoute dans 60 cm³ d'alcool absolu.

Malgré ces précautions l'hydrogénation a été pénible et incomplète. En 1 h. 30 nous n'avons fixé que 75 0 0 environ de la quantité théorique d'hydrogène et l'absorption du gaz était, après ce temps, pratiquement arrêtée. Voici d'ailleurs les données relatives à l'hydrogénation.



M = 176, 8 g. 8 soit M 20 Ni, 9 g. 60 cm³ d'alcool absolu.
H² à fixer : 2 400 cm³.

<i>t</i>		Volume fixé	Vitesse moyenne	Volume total
0 à 10 minutes	. .	605	60,5	605
10 à 20 »	. .	290	29	900
20 à 30 »	. .	255	25,5	1 155
30 à 40 »	. .	205	20,5	1 360
40 à 60 »	. .	330	16,5	1 690
60 à 96 »	. .	75	2,5	1 765

Le liquide alcoolique a été ensuite filtré pour le séparer du catalyseur. Celui-ci a été plusieurs fois lavé à l'alcool. Après neutralisation par l'acide chlorhydrique à l'héliantine, l'alcool a été chassé par distillation. Après avoir repris par un peu d'eau on a extrait à l'éther alin de séparer les produits

neutres (alcool secondaire). Puis l'eau-mère a été réduite par concentration à la moitié de son volume primitif, rendue fortement alcaline et soumise à une extraction au benzène.

Après dessiccation sur la potasse on a éliminé le solvant et rectifié dans le vide. Rendement : 35 o/o. $E_{b_{15}} = 126^{\circ}-127^{\circ}$. $n_D^{21} = 1,517$. Liquide incolore, à peu près inodore, assez mobile.

Chlorhydrate. — On neutralise la base par un léger excès d'acide chlorhydrique ; on évapore à sec et fait redistiller dans l'eau par dissolution à chaud et refroidissement. Aiguilles incolores déjà altérables à l'étude à 100° ; fusibles à 170° .

Analyse. — Trouvé o/o : Cl, 15,85. Calculé pour $CH^{12}N^{20}Cl$ 2' : Cl, 16,5.

Nitrate. — Aiguilles. : F. $142^{\circ}-143^{\circ}$.

Picrate. — En agitant avec une solution concentrée d'acide picrique. F. : $145^{\circ}-146^{\circ}$.

BIBLIOGRAPHIE

1. BLAISE. — *Bull. Soc.*, **9** (1911), Conf.
 2. SENDERENS. — *Ann. de Chim. et de Phys.* [8], **28** (1913), 243.
 3. HARISPE. — *Thèse Paris* (1936).
 4. KAMM et MARVELL. — *Org. synth.*, **1**, 5.
 5. VEIBEL. — *Bull. Soc.*, **41** (1927), 1410.
 6. CLEMMENSEN. — *Ber.*, **46** (1913), 1837.
 7. CLEMMENSEN. — *Ber.*, **47** (1914), 51.
 8. MULLER et SAVILLE. — *J. Chem. Soc.*, **127** (1925), 599.
-

CHAPITRE II

HYDROGÉNATION DES CÉTONES

ALCOOLS SECONDAIRES

La plupart des cétones dont nous avons décrit la préparation dans le chapitre premier ont été réduites en alcools secondaires par l'hydrogène, en présence de nickel Raney. Le procédé employé par nous est celui de Delépine et Horeau (1). Ces auteurs ont montré que la vitesse de la réaction est considérablement accrue par l'addition d'une petite quantité d'alcali. Le platine exerce aussi une influence favorable. Nous avons suivi leurs indications. Aussi nous suffira-t-il de renvoyer à leur mémoire où l'on trouvera les détails de la technique.

Pour avoir le plus de chances de bien hydrogéner nos cétones, nous avons presque toujours employé pour 1,10 de molécule-gramme 10 g. de nickel recouvert de 0 g. 1 de platine. La cétone était dissoute dans 60 cm³ d'alcool. La quantité de soude pure à 36° Bé employée a été, dans la plupart des essais, de 0 cm³ 3.

La vitesse de l'hydrogénation a varié sensiblement d'une cétone à l'autre.

L'opération terminée nous décantions sur filtre le liquide qui baignait le catalyseur. Celui-ci était plusieurs fois lavé à l'alcool.

Après neutralisation par l'acide acétique, l'alcool était chassé par distillation au bain-marie. Le résidu, additionné

d'eau, se séparait en deux couches. Il suffisait ensuite d'extraire à l'éther, d'éliminer ce solvant et de rectifier dans le vide pour isoler le carbinol pur. Nous obtenions de bons rendements (90 o/o environ) mais à condition de laver à fond le catalyseur et de bien chasser l'alcool.

Dérivés caractéristiques. — Nous avons essayé de préparer les phényluréthanes mais nous n'avons pu y parvenir, n'ayant récolté que des cristaux fondant vers 243°; même point de fusion avec de la diphénylurée préparée spécialement.

Par contre, nous avons pu dans tous les cas préparer l'éther allophanique suivant les indications de Leboucq (2).

Un léger excès de chlorure d'allophanyle est finement pulvérisé et recouvert de benzène, dans lequel on dissout l'alcool à caractériser. On triture dans un petit mortier ou dans une capsule. Au bout d'un temps plus ou moins long tout se prend en une masse blanche. Quand le benzène est évaporé on reprend par l'eau pour détruire l'excès de chlorure d'allophanyle. On essore, et sèche dans le vide sulfurique. La difficulté est de trouver un solvant pour purifier l'allophanate; ni le benzène, ni l'éther ordinaire, ni l'éther de pétrole ne conviennent. Nous avons essayé sans plus de succès le chloroforme et l'acétone. Seul l'alcool absolu bouillant nous a permis et avec un rendement médiocre d'obtenir des cristaux généralement très petits.

(Diméthyl 2-4 phényl) 1' propanol 2'.



Pour préparer cet alcool on est parti de 16 g. 2 de cétone et on a employé les quantités de nickel, de platine et de soude indiquées plus haut. L'hydrogénation est rapide et terminée en quarante minutes.

C'est un liquide incolore, plus visqueux que la cétone. Il possède une très légère odeur qui n'est pas désagréable.

Analyse (semi-micro). — Trouvé o/o : C, 80,19 ; H, 10,6. Calculé pour $C^{13}H^{18}O$: C, 80,4 ; H, 9,8.

$Eb_{14} = 126^{\circ}5-128^{\circ}5$; $d_4^{20} = 0,976$; $n_D^{20} = 1,5215$. R. M. : observée : 51,2 Calculée : 51,2.

Allophanate $C^{13}H^{18}O^3N^2$. — Ce dérivé est facile à préparer, la réaction avec le chlorure d'allophanyle étant rapide. Il se présente après cristallisation dans l'alcool absolu comme une poudre cristalline brillante. F. : $183^{\circ}-184^{\circ}$. Au microscope, on voit des cristaux allongés en formes de losanges.

Analyse (Kjeldahl). — Trouvé o/o : N, 11,9. Calculé pour $C^{13}H^{18}O^3N^2$: N, 11,2.

(Diméthyl 2-4 phényl) 1' butanol 2'.



Ce carbinol a été préparé selon la formule ci-dessus et de la même manière que le précédent. On est parti de 17 g. 6 de cétone.

Voici la marche d'une opération. Nous la donnons à titre d'exemple :



17 g. 6, M = 176, 10 g. Ni + 0 g. 1 Pt.

60 cm³ alcool + 0 cm³ NaOH + H² à fixer (théorie) : 2 400 cm³.

	Vol. fixé	Vitesse moyenne	Vol. total
0 à 30 minutes . . .	1 330	44	1 330
30 à 40 » . . .	390	39	1 720
40 à 50 » . . .	250	25	1 970
50 à 70 » . . .	240	12	2 210
70 à 100 » . . .	80	30	2 290

Ce carbinol présente les plus grandes ressemblances avec le précédent.

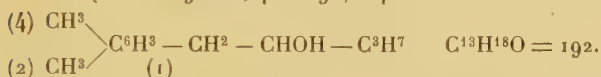
Analyse (semi-micro). — Trouvé o/o : C, 81,11 ; H, 10,69. Calculé pour $C^{12}H^{18}O$: C, 80,9 ; H, 10,1.

$Eb_{14} = 140^{\circ}5$; $d_0^{19} = 0,965$; $n_D^{19} = 1,5171$. R. M. : observée : 56,4. Calculée : 55,7.

Allophanate $C^{14}H^{20}O^3N^2$. — Poudre cristalline fondant à 136° - 137° .

Analyse (Kjeldahl). — Trouvé o/o : N, 10,92. Calculé pour $C^{14}H^{20}O^3N^2$: 10,66.

(Diméthyl-2-4 phényl) 1' pentanol 2'.



Ici encore on est parti d'un dixième de molécule, et l'on a employé les mêmes quantités de réactifs que ci-dessus. L'hydrogénation a duré deux heures.

Liquide incolore sensiblement aussi visqueux que le précédent. Pas d'odeur appréciable.

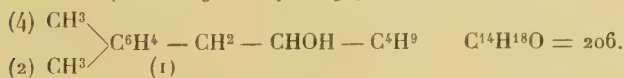
Analyse. — Trouvé o/o : C, 81,01 ; H, 10,95. Calculé pour $C^{13}H^{20}O$: C, 81,3 ; H, 10,4.

$E_{18} = 147^{\circ}2$ - $149^{\circ}2$; $d_0^{20} = 0,955$; $n_D^{20} = 1,5112$. R. M. : observée : 60,7. Calculée : 60,2.

Allophanate $C^{15}H^{22}O^3N^2$. — Aiguilles. F. : 146° - 147° .

Analyse (Kjeldahl). — Trouvé o/o : N, 10,15. Calculé pour $C^{15}H^{22}O^3N^2$: N, 10,07.

(Diméthyl 2-4 phényl) 1' hexanol 2'.



On est parti de 20 g. 6 de cétone, avec 10 g. de nickel, 0 g. 1 de platine et 0 cm³ 5 de soude pure à 36° B^e. L'opération a duré deux heures et demie. Rendement : 80 o/o.

Nous avons aussi préparé de petites quantités de ce composé en réduisant la cétone correspondante par le sodium et l'alcool absolu.

Les constantes physiques étaient identiques dans les deux cas. Mais le second procédé a donné des rendements un peu moins favorables et le produit conservait une légère teinte jaunâtre. Aussi recommandons-nous la méthode catalytique. Elle donne un produit dont l'aspect ne diffère guère de celui des autres corps de la série.

Analyse (semi-micro). — Trouvé o/o : C, 81,3 ; H, 11,18. Calculé pour $C^{14}H^{22}O$: 81,6 ; H, 10,7.

$E_{13} = 1560-15705$; $n_D^{20} = 1,5099$; $d_0^{20} = 0,946$. R. M. : observée : 65,1. Calculée : 64,7.

Allophanate $C^{16}H^{24}O^3N^2$. — F. : 100°-101°.

Analyse (Kjeldahl). — Trouvé o/o : N, 9,94. Calculé pour $C^{16}H^{24}O^3N^2$: N, 9,57.

(Diméthyl 2-4 phényl) 1' (phényl) 2' éthanol 2'.



La cétone correspondante (diméthyl 2'4' désoxybenzoïne) est dissoute (0,1 mol.) dans 60 cm³ d'un mélange de deux volumes d'alcool et d'un volume d'éther. On emploie comme dans les essais précédents 10 g. de nickel platiné à raison de 0 g. 1 et l'on ajoute 0 cm³ 3 de lessive. L'hydrogénation très rapide est terminée en moins d'une demi-heure.

Nous avions pensé que ce carbinol serait solide. En réalité c'est un liquide extrêmement visqueux incolore et inodore. Les essais que nous avons tentés pour le faire cristalliser (dissolution dans différents solvants) ont échoué.

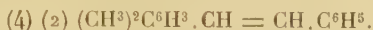
Analyse (semi micro). — Trouvé o/o : C, 84,89 ; H, 8,3. Calculé pour $C^{16}H^{18}O$: C, 84,95 ; H = 7,9.

$E_{13} = 1910-1930$; $n_D^{20} = 1,5690$.

Allophanate $C^{18}H^{20}O^3N^2$. — Ce dérivé se forme avec la plus grande facilité. Les cristaux, vus sous le microscope, se présentent en petits bâtonnets courts. F. : 180°-181°.

Analyse (Kjeldahl). — Trouvé o/o : N, 8,99. Calculé pour $C^{18}H^{20}O^3N^2$: N, 8,97.

Le (diméthyl 2-4 phényl) 1' phényl 2' éthanol 2' a pu servir à préparer le styrolène correspondant :



En réalité nous aurions désiré préparer les styrolènes correspondant à quelques-uns des alcools à chaîne aliphatique qui précèdent ; mais en appliquant à l'alcool :



la déshydratation sur ponce sulfurique nous avons retrouvé presque tout l'alcool inaltéré ; en lui appliquant la déshydratation potassique préconisée par Sabetay et Mlle Sontag (3) (4), nous n'avons pas réussi non plus. En raison des quantités assez faibles de ces alcools que nous possédions nous avons renoncé à risquer de les détruire sans résultats. Nous avons alors pensé que l'alcool deux fois phénylique qui ne pouvait d'ailleurs se déshydrater que dans un seul sens se prêterait mieux à l'obtention du dérivé styrolénique.

En fait, la préparation du carbure éthylique $C^{16}H^6$ a pu être réalisée. Vu les échecs des deux méthodes citées ci-dessus, nous avons préféré une méthode indirecte ; formation de l'éther bromhydrique et débromhydratation consécutive.

Nous avons saturé de gaz acide bromhydrique le carbinol correspondant qui a absorbé 50 o/o de son poids (théorie 36 o/o). Puis le mélange a été traité par un excès de potasse alcoolique en solution normale. Après une heure environ de chauffage au bain-marie et un repos de deux heures nous avons eu un dépôt de cristaux en longues aiguilles. Ces cristaux étaient facilement fusibles et combustibles. Nous les avons recueillis et purifiés par cristallisation dans l'alcool. F. : 40°-41° (bloc).

Analyse (micro-dosage). — Trouvé o/o : C, 92,23 ; H, 7,57.
Calculé pour $C^{16}H^{16}$: 92,30 ; H, 7,69.

Pour le carbure saturé $C^{16}H^{18}$ on aurait dû trouver :
H, 8,7 o/o.

BIBLIOGRAPHIE

1. DELÉPINE et HOREAU. — *Bull. Soc.*, **4** (1937), 31.
 2. LEBOUCCQ. — *Thèse de Pharmacie*, Paris (1930).
 3. SABETAY. — *Bull. Soc.*, **45** (1929), 72.
 4. Mlle D. SONTAG. — *Ann. Chim.*, (1934) 388.
-

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

L'acide diméthyl 2-4 phényl acétique nous a servi de point de départ pour la préparation de quelques cétones, parmi lesquelles seul le composé V était déjà décrit :

(diméthyl 2-4 phényl) 1' propanone 2'	I
(diméthyl 2-4 phényl) 1' butanone 2'	II
(diméthyl 2-4 phényl) 1' pentanone 2'	III
(diméthyl 2-4 phényl) 1' hexanone 2'	IV
diméthyl 2'-4' désoxy benzoïne	V
(diméthyl 2-4 phényl) 1' phényl 3' propanone 2'	VI
<i>bis</i> (diméthyl-2-4 phényl) 1'-3' propanone 2'	VII

Les semi-carbazones et les oximes de ces cétones ont été obtenues. Les six premières ont été préparées par la méthode de Blaise aux organo-zinciques mixtes en partant de chlorure de l'acide xylylacétique d'une part et d'un dérivé halogéné convenable d'autre part. Les rendements ont été acceptables, sauf dans le cas du composé VI.

Le procédé catalytique de Senderens nous a permis de préparer à nouveau les deux premiers et d'obtenir en outre le dernier des corps qui précèdent. En même temps la formation de pseudocumène a constitué une vérification de la formule attribuée par Claus et Klocke à l'acide xylylacétique.

Nous avons ainsi obtenu, par réduction directe d'une des cétones, un carbure saturé en chaîne latérale. Cette réaction pourrait vraisemblablement être appliquée aux autres cétones. L'oxime d'une autre cétone, par réduction catalytique, nous a fourni une amine primaire.

D'autre part l'hydrogénation au nickel Raney des cinq pre-

mières cétones nous a donné, avec des rendements très satisfaisants les carbinols correspondants. Toutes choses égales d'ailleurs la vitesse de cette réaction diminue, pour les cétones où le groupement carbonyle est lié à un radical aliphatique avec la longueur de ce radical. Elle est très grande dans le cas de la diméthyl 2'4' désoxy benzoïne. Le carbinol provenant de ce dernier composé, saturé par l'acide bromhydrique et traité ensuite par la potasse alcoolique, nous a fourni le styrolène correspondant ou diméthyl 2-4 stilbène.

Les allophanates des alcools ont été préparés.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Applications du dichroïsme circulaire
aux études chimiques.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 9 Novembre 1938.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
G. ROUSSY.

